

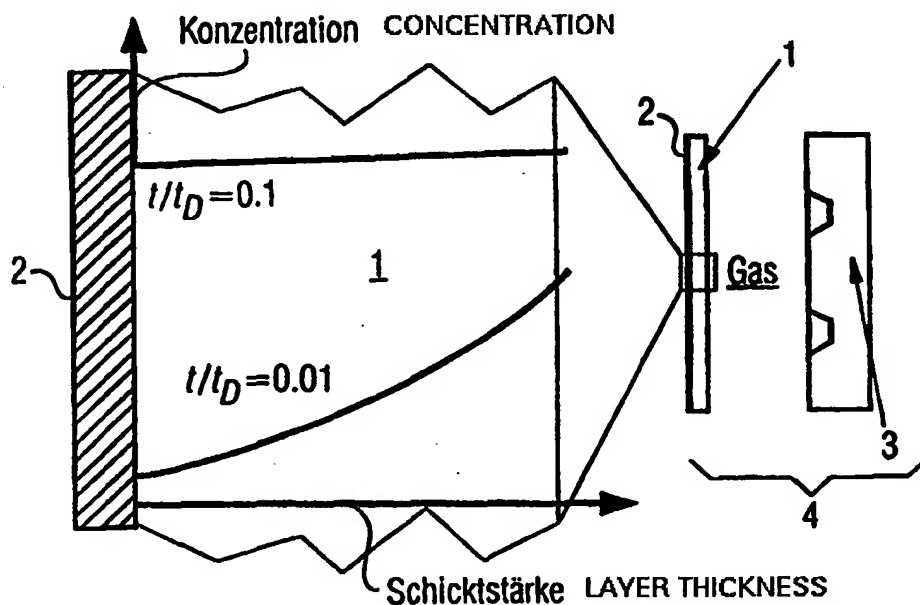
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  G01N 27/414, 27/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/51975  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00795</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. März 1999 (19.03.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 14 855.0 2. April 1998 (02.04.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜHLSTEFF, Jens [DE/DE]; Leninstrasse 3, D-98724 Neuhaus (DE). OSTRICK, Bernhard [DE/DE]; Falkenstrasse 44/17, D-81541 München (DE). FLEISCHER, Maximilian [DE/DE]; Schloßangerweg 12, D-85635 Höhenkirchen (DE). MEIXNER, Hans [DE/DE]; Max-Planck-Strasse 5, D-85540 Haar (DE). ADAM, Peter [DE/DE]; Hackenaengerstrasse 9, D-85221 Dachau (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	

(54) Title: GAS SENSOR WHICH FUNCTIONS ACCORDING TO THE PRINCIPLE OF MEASUREMENT OF WORK FUNCTION OR CONTACT POTENTIAL

(54) Bezeichnung: GASSENSOR NACH DEM PRINZIP DER MESSUNG DER AUSTRITTSARBEIT BZW. DES KONTAKTPOTENTIALS

(57) Abstract

The invention relates to a gas sensor which functions by measuring changes in the work function. Said gas sensor detects a gas on the physical basis that adsorbed gas molecules take the form of permanent dipoles or induce dipoles. If a gas-sensitive layer is characterised by a particular pore volume, the adsorption on the surface in the pore volume is measured in addition to the adsorption on a single outer surface. This has an influence on the time response of the measuring signal for example. The measuring behaviour of the sensor is set as required by at least partially deactivating the sensor porosity of the gas sensitive layer.



### (57) Zusammenfassung

Ein Gassensor auf der Basis der Messung der Austrittsleistungsänderung detektiert ein Gas auf der physikalischen Grundlage, dass adsorbierte Gasmoleküle als permanente Dipole vorliegen oder Dipole induzieren. Ist eine gassensitive Schicht durch ein bestimmtes Porenvolumen gekennzeichnet, so wird neben der Adsorption auf einer einzigen äußeren Oberfläche auch die Adsorption an der Oberfläche im Porenvolumen gemessen. Dies hat beispielsweise Einfluss auf das Zeitverhalten des Messsignales. Durch zumindest teilweises Ausschalten der Sensorporosität der gassensitiven Schicht wird das Messverhalten des Sensors gezielt eingestellt.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Beschreibung

Gassensor nach dem Prinzip der Messung der Austrittsarbeit bzw. des Kontaktpotentiales

5

Die Erfindung betrifft einen Sensor der auf bestimmte Gase reagiert, indem bei der Adsorption von Gasmolekülen an einer Materialoberfläche ein entstehender Potentialsprung gemessen wird.

10

Die Funktionsweise von Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderungen bzw. Kontaktpotentialmessungen, wie beispielsweise mittels eines Gas-Feldeffekttransistors, beruht auf der physikalischen Tatsache, daß adsorbierte Gasmoleküle an der Materialoberfläche entweder als permanente Dipole vorliegen oder Dipole induzieren. Die Austrittsarbeit des mit Gas bedeckten Materials ändert sich dann um den Potentialsprung an der Dipolschicht auf der Oberfläche. Diese Potentialänderung kann kapazitiv in die Gatespannung eines Feldeffekttransistors eingekoppelt werden, wobei dann als Meßgröße die Änderung der Einsatzspannung bei konstantem Strom verwendet werden kann. Dieser Wirkungsmechanismus funktioniert in der einfachen Form ohne Meßsignal-Verfälschung bei gassensitiven Schichten ohne Porenvolumen und bei einseitig fester Verbindung zu einem Träger. Somit ist lediglich eine einzige einseitige äußere Oberfläche mit dem Gas in Kontakt. Bei porösen gassensitiven Schichten unterscheidet sich das experimentelle Meßsignal von dem das sich bei einer Adsorption an einer einzigen einseitigen Grenzfläche zwischen sensitiven Material und Gasraum ergibt. Das Meßsignal weist ein anderes Zeitverhalten oder eine Langzeitdrift auf oder ist nicht auswertbar. Siehe hierzu Figur 1.

Bei bisherigen Aufbauvarianten von Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsmessungen wurden gesputterte oder elektrochemisch abgeschiedene Schichten verwendet (Hybrider Suspended Gate Feldeffekttransistor, HSGFET; Kapazitivly coupp-

led Feldeffekttransistor, CCFET; [Literaturstelle 2, 3, 4]). Diese Präparationsmethoden beschränken allerdings die Materialauswahl von sensitiven Materialien ein. Zum anderen erschließen neuere Aufbauvarianten der gassensitiven Feldeffekttransistoren andere Präparationsmethoden der sensitiven Schichten. So ist es bei einem Flip-Chip-Aufbau des Sensors möglich, Schichten mit Siebdrucktechnik oder Spincoating zu präparieren. Diese Präparationsmethoden liefern im allgemeinen poröse Schichten. Die Verfahren sind auf eine weite Palette von Materialien anwendbar. Dieser Aufbau bietet daher die Möglichkeit, daß prinzipiell jede Substanz als Sensormaterial herangezogen werden kann. Für diesen Bautyp mit der Präparation durch Aufschleudern oder Siebdrucken existieren noch keine Lösungsverfahren zur Beherrschung und zur differenzierten Verwendung des geänderten Ansprechverhaltens eines Sensors, falls dessen gassensitive Schicht porös dargestellt ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Gassensor nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung bereit zu stellen, der ein stabiles und eindeutiges Meßsignal liefert.

Die Lösung dieser Aufgabe geschieht durch die Merkmale des Anspruchs 1.

Vorteilhafte Ausgestaltungen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß eine Verbesserung des Ansprechverhaltens bei Adsorptionsgassensoren abhängig ist von der Morphologie der abgeschiedenen Schichten, insbesondere vom Anteil des Porenvolumens. Es wurde nachgewiesen, daß ein verändertes Messverhalten an porösen gassensitiven Schichten nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung auf den Beitrag von inneren Oberflächen des porösen Materiales zurückgeführt werden kann. Die Erfindung macht sich den Effekt der inneren Adsorption durch Sensorporosität zu-

nutze bzw. schaltet ihn gezielt aus. Je nach Meßproblem ist ein Gassensor derart einstellbar, daß sein Ansprechverhalten zwischen den beiden möglichen Grenzfällen einzuordnen ist: a) Die innere Oberfläche wird durch einen hohen Porenvolumenanteil bis zur Grenze der mechanischen Festigkeit der gassensitiven Schicht gesteigert oder b) Trotz eines vorhandenen Porenvolumens in der gassensitiven Schicht werden wirksame innere Oberflächen und damit zusammenhängende Effekte ausgeschaltet, indem die innere Oberfläche inaktiviert, inert aufgefüllt oder von vorneherein vermieden wird. Art, Leistung und Empfindlichkeit des Meßsignales lassen sich infolgedessen mit dem Ausmaß der inneren Porosität (Oberfläche) und durch die Schichtstärke der gassensitiven Schicht in Anpassung an das vorliegende Meßproblem steuern.

Jede spezifische Ansprechkurve (Figuren 4 und 5) als Funktion der Schichtstärke und der inneren Oberfläche läßt sich für einen bestimmten Zweck auswerten und verwenden. Tritt der Fall ein, daß die Adsorption an der inneren Oberfläche unerwünscht ist, so muß das sensitive Material entweder kompakt präpariert werden oder muß zusammen mit einem inerten Füll- oder Eingießmaterial präpariert werden, das die inneren Porenvolumina des Materials sowie die Gasräume zwischen sensitivem Material und Substrat verschließt. Als Alternative können die Körner des sensitiven Materials mit einer inerten Substanz passiviert und anschließend eine obere äußere Schicht selektiv freigelegt wird. In diesen Fällen wird der Einfluß der inneren Oberflächen vermieden.

Im folgenden werden anhand von schematischen nicht einschränkenden Figuren Ausführungsbeispiele beschrieben.

Figur 1 zeigt den Meßverlauf an einer sehr porösen Probe mit mehreren Gasstößen,

Figur 2 zeigt den schematischen Aufbau eines gassensitiven Feldeffekttransistors FET,

Figur 3 zeigt ein Schema zur Adsorption an den Oberflächen einer porösen gassensitiven Schichten mit Dipolbildung, Figur 4 zeigt die zeitliche Entwicklung der Belegung der hinteren und vorderen Fläche einer sensitiven Schicht,

- 5 Figur 5 zeigt einen Verlauf eines Meßsignales entsprechend Fig. 4 an einer relativ dicken sensitiven Schicht, Figur 6 zeigt den Meßverlauf mit einer kompakten Probe.

Beim Vorliegen einer gasdurchlässigen sensitiven Schicht beispielsweise aufgrund von vorhandenem Porenvolumen in dieser Schicht kann das Testgas eindiffundieren und es kommt zu einem zeitabhängigen Konzentrationsgefälle innerhalb der Schicht, entsprechend Figur 2. Zusätzlich adsorbiert das Gas an den inneren Flächen, Figur 3, wodurch zwei Effekte zu unterscheiden sind:

15 - Wenn die Adsorption des Gases durch schlechte Schichthaftung auch an der metallisierten Seite der sensitiven Schicht, also an der dem Träger zugewandten Seite, zu verzeichnen ist, dann heben sich die Meßeffekte von hinterer und vorderer Seite der Schicht mit einer zeitlichen Verzögerung aufgrund der Diffusionszeit des Gases bis zur hinteren Seite auf. Die Figuren 4 und 5 zeigen dieses Verhalten für zwei verschiedene Dicken von sensitiven Schichten.

25 - Kann der Einfluß der hinteren Grenzschicht z.B. durch bessere Haftung am Träger minimiert werden, so bleibt der Einfluß der inneren Oberflächen, die sich zwar in ihrem Meßeffekt aufheben, aber zu einem anderen Zeitverhalten der gemessenen Austrittsarbeitsänderung führen, vorhanden. Insbesondere resultiert eine Abhängigkeit der Zeitkonstanten der Kinetik von der Dicke der Schicht, Figur 4 und Figur 5; [1]. Dies macht die Interpretation der Meßsignale schwierig und behindert in Gassensoren die richtige Zuordnung zum Partialdruck des Prüfgases, wenn anhand der Anstiegszeit die Partialdruckänderung des Testgases erfaßt werden soll.

Ein Gassensor mit einer porösen gassensitiven Schicht kann durch bestimmte Darstellungsarten derart ausgebildet sein, daß ein inneres einstellbares Porenvolumen, das entsprechend einem eindiffundierten Gas ein Einfluß auf das Meßsignal mit sich bringt in Größe und Wirkung gezielt eingestellt ist. Damit kann der insgesamt Verlust des Meßeffektes durch Adsorption an der Metallisierungsseite als auch das veränderte Zeitverhalten des Meßsignales durch Adsorption an den inneren Oberflächen unterdrückt bzw. eingestellt werden. Die Darstellungsarten für den Gassensor bzw. für dessen gassensitive Schicht sehen entweder vor, daß die Schicht von Anfang an kompakt ist und mit einer hohen Haftung an der Metallisierung angebracht ist, so daß die Eindiffusion eines Gases in die Schicht oder an die Grenzfläche zwischen Schicht und Metallisierung unterbunden wird. Des weiteren kann das Porenvolumen teilweise oder ganz durch ein inertes Material aufgefüllt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Körner bzw. die innere Oberfläche des Porenvolumens der gassensitiven Schicht beispielsweise durch Begasen mit einem reaktiven Gas, das die Oberfläche verändert, zu passivieren. Dies kann vor oder nach der Präparation der sensitiven Schicht durch Pressen, Sintern, Aufschleudern, Siebdrucken usw. geschehen. Nach der Präparation wird dann die äußere Oberfläche aktiviert, wie z.B. durch Ätzen, Rückspattern oder mechanisches Anschleifen.

Die Figur 1 zeigt insbesondere den Meßverlauf einer sehr porösen Probe bei mehreren Gasstößen des Testgases Kohlendioxid bei einer Messung mit der Kelvinprobe. Die Porengröße beträgt ca. 0,5 mm. Beim Einschalten des Testgases steigt das Meßsignal zunächst an und fällt dann ohne Wegschalten des Testgases ab. Nach Wegnahme des Testgases fällt das Meßsignal zunächst unter seinen Anfangswert, um danach erst wieder anzusteigen. Aufgetragen sind Meßspannung, Zeit- und Gaskonzentration.

In der Figur 2 ist ein Schnitt durch eine einseitig auf einem Träger 2 aufgebrachte gassensitive Schicht 1 dargestellt. Rechts daneben ist der schematische Aufbau eines gassensitiven Feldeffekttransistors FET mit einer Gateelektrode aus metallisiertem sensitiven Material und dem Insolated Gate-FET (IGFET) als Basiselement zu sehen. Source und Drain sind durch wannenförmige Einbuchtungen angedeutet. Im linken Teil der Figur ist der diffusionsbedingte Abfall der Konzentration eines Testgases in der sensitiven Schicht dargestellt. Diese Darstellung ist für zwei verschiedene Zeiten vorgenommen worden. Als Zeiteinheit ist die charakteristische Diffusionszeit gewählt worden mit  $t_D = d^2/D$ , wobei  $D$  die Diffusionskonstante und  $d$  die Dicke der Schicht ist. Unter Ausdehnung ist die Schichtstärke zu verstehen.

Figur 3 zeigt die Adsorption an einer Gas-Material-Grenzfläche mit Dipolausbildung, die einen gerichteten Effekt darstellt; hier ein Dipolmoment aus dem sensitiven Material herausgerichtet. Dies bedeutet, daß die Signalanteile der Austrittsarbeit an inneren Flächen sich nur dann aufheben, falls die Flächen gleichbelegt sind. Falls das Gas zu dem auf der hinteren Fläche einer Schicht adsorbiert wird, kommt es zu einem Verlust oder einer Verminderung des Meßeffektes, da sich dieser Dipolsprung mit dem an der vorderen Fläche aufhebt.

Die zeitliche Entwicklung der Belegung der hinteren und vorderen Fläche der sensitiven Schicht mit Dipolmomenten gemäß Langmuirscher Adsorption und Gasdiffusion zeigen Figur 4 und 5 anhand eines mathematischen Modelles. In Figur 5 wird eine um den Faktor 5 stärkere gassensitive Schicht zugrubdegelegt. Eine Darstellung der Oberflächen kann der Figur 3 entnommen werden.

Figur 6 zeigt den Meßverlauf mit einer kompakten Probe ohne Einfluß von inneren Oberflächen. Aufgetragen ist zum einen



die Meßspannung und zum anderen die Gaskonzentration über der Zeit.

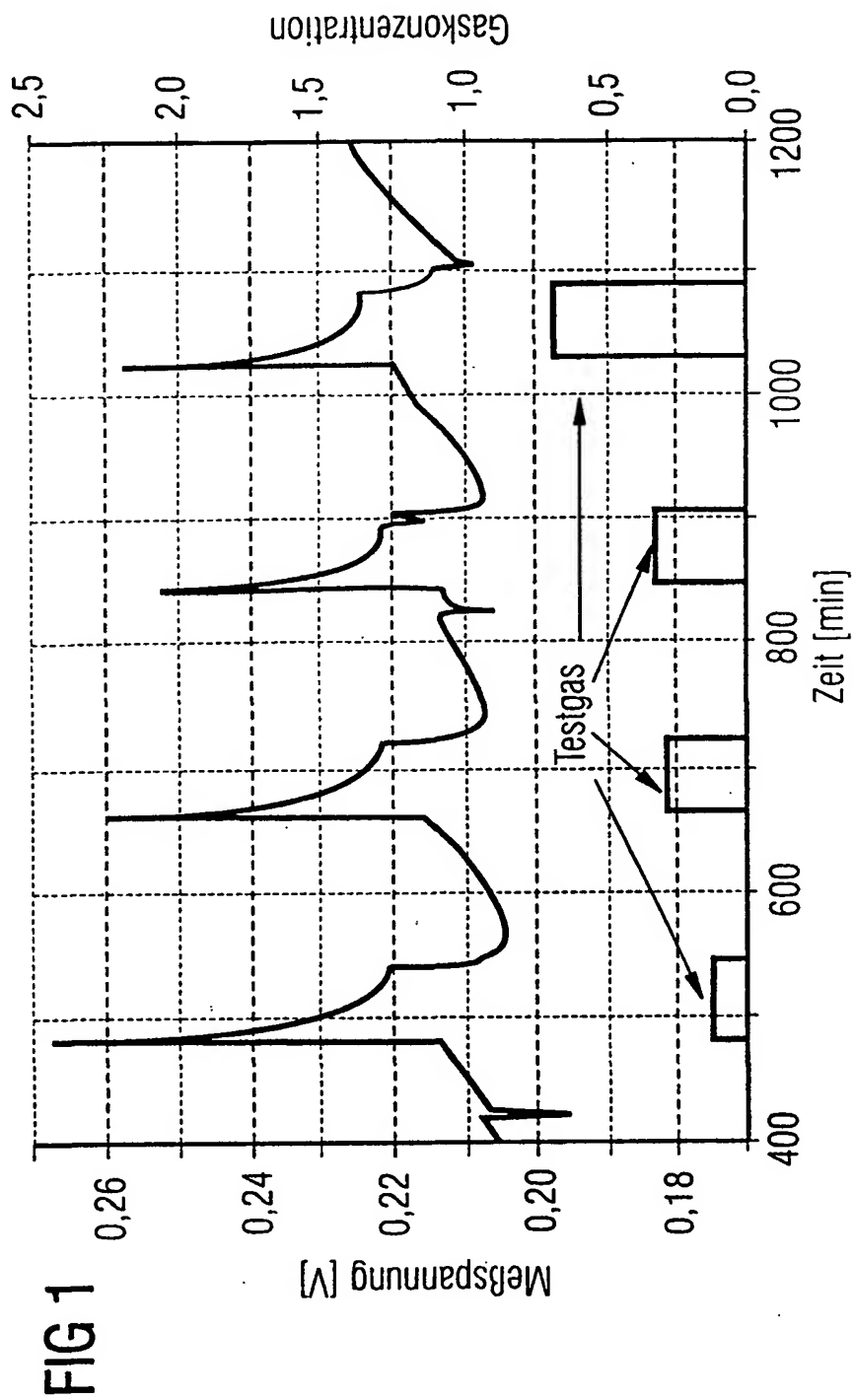
- [1] Flietner, B. et al, Thin Solid Film, 250 (1994) pp258
- 5 [2] Doll, et al, ITG-Fachtagung Bd 126 (1994) pp465
- [3] Gergintschew, Z. et al, Sensors and Aktuators B (1996) pp285
- [4] Topart, P. et al, J. Physd. Chem. 96 (1992) pp8662

## Patentansprüche

1. Gassensor nach dem Prinzip der Messung der Austritts-  
beits bzw. des Kontaktpotentials, bei dem an einer gassen-  
5 sensitiven Schicht durch oberflächlich adsorbiertes Gas ein  
Potentialsprung messbar ist, wobei zur Auswahl einer Meßsi-  
gnal-Karakteristik die Größe innerer Oberflächen einer po-  
rösen gassensitiven Schicht durch zumindest teilweise Inak-  
tivierung dieser Oberflächen vorgegeben ist.
- 10 2. Gassensor nach Anspruch 1, wobei zur Inaktivierung von in-  
neren Oberflächen die gassensitive Schicht kompakt darge-  
stellt ist.
- 15 3. Gassensor nach Anspruch 1, wobei zur Inaktivierung von in-  
neren Oberflächen ein vorhandenes Porenvolumen zumindest  
teilweise mit einem inerten Material aufgefüllt oder die  
Oberfläche zumindest teilweise passiviert ist und eine äu-  
ßere Oberfläche der gassensitiven Schicht selektiv freige-  
20 legt ist.
4. Gassensor nach Anspruch 3, wobei das inerte Material ein  
Silikat, Glas, Polymer oder Metall ist.
- 25 5. Gassensor nach Anspruch 3 oder 4, wobei das inerte Materi-  
al hydrophob ist, um eine Feuchtequerempfindlichkeit zu  
verringern.
6. Gassensor nach Anspruch 3, wobei die Passivierung von  
30 Oberflächen der gassensitiven Schicht durch eine Begasung  
mit einem reaktiven Gas dargestellt ist.
7. Gassensor nach Anspruch 3, wobei die Freilegung einer äu-  
ßeren oberflächlichen Schicht durch Ätzen, Rücksputtern  
35 oder durch mechanisches Anschleifen dargestellt ist.

8. Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die gassensitive Schicht durch Pressen, Sintern, Aufschleudern oder Siebdrucken dargestellt ist.

1/5



2/5

FIG 2

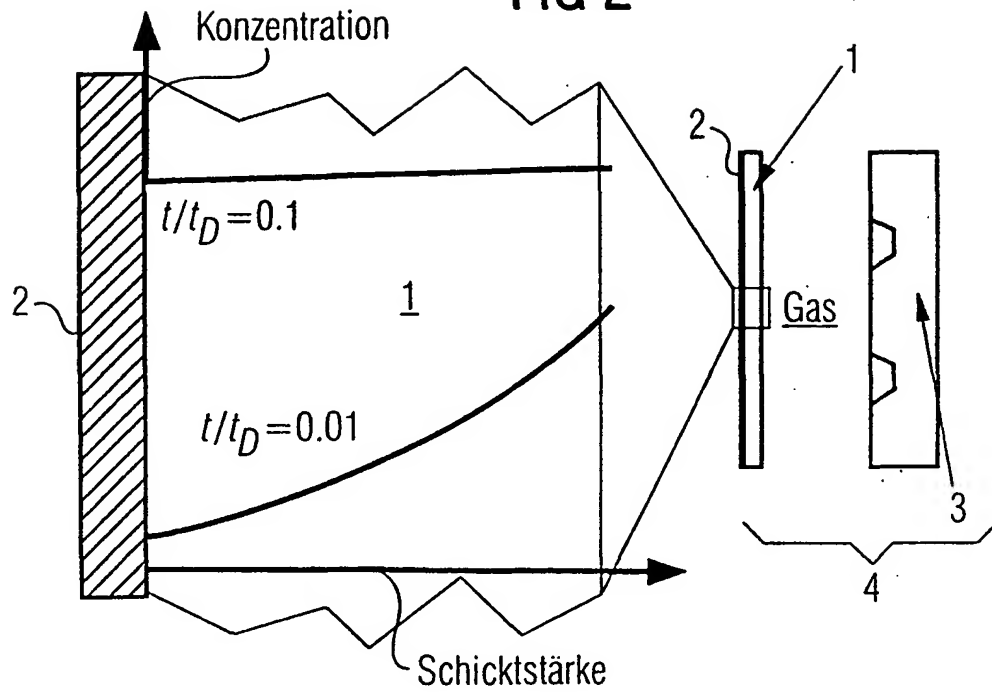
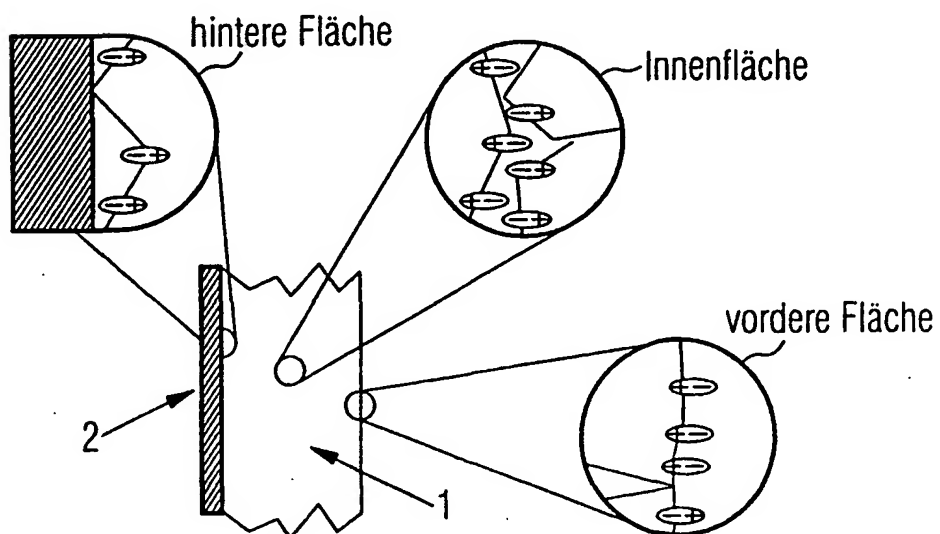
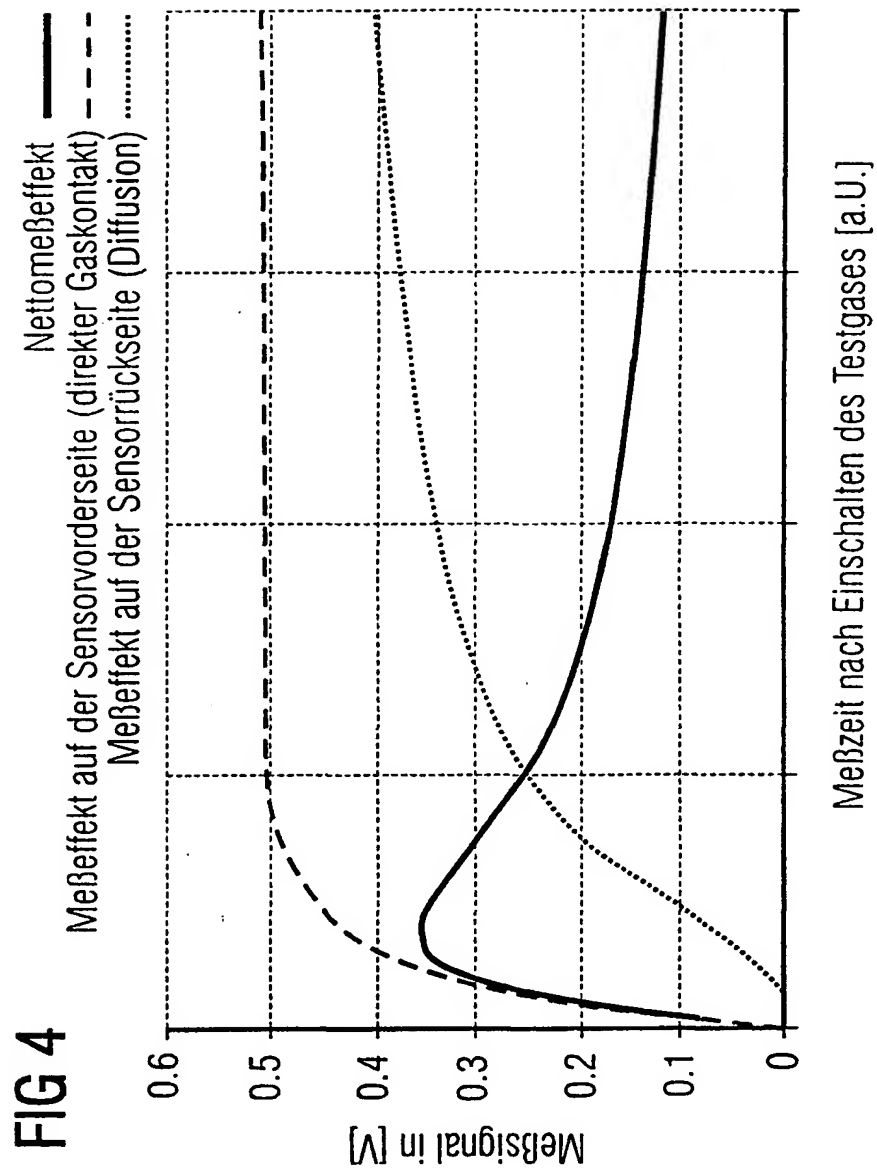


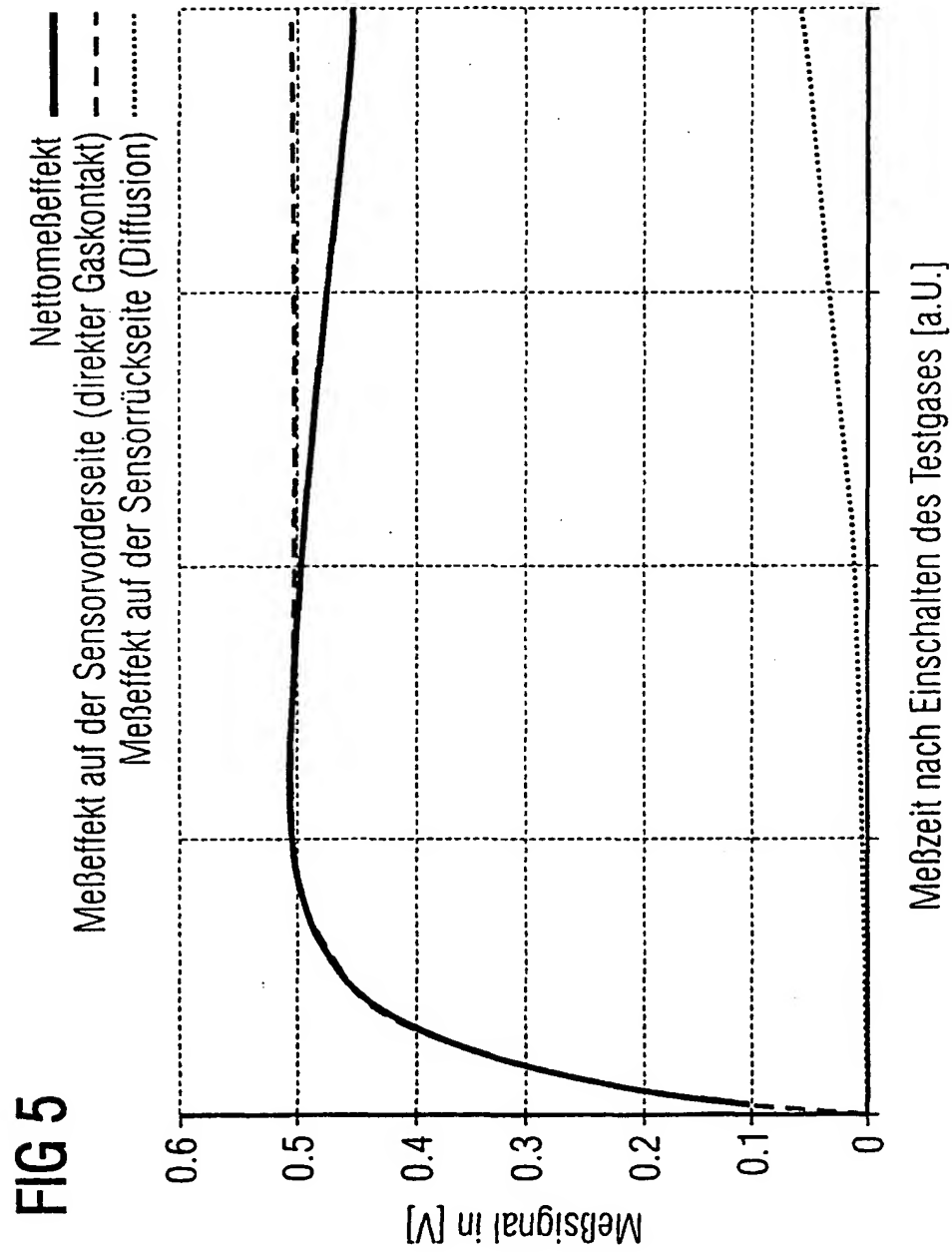
FIG 3



3/5



4/5



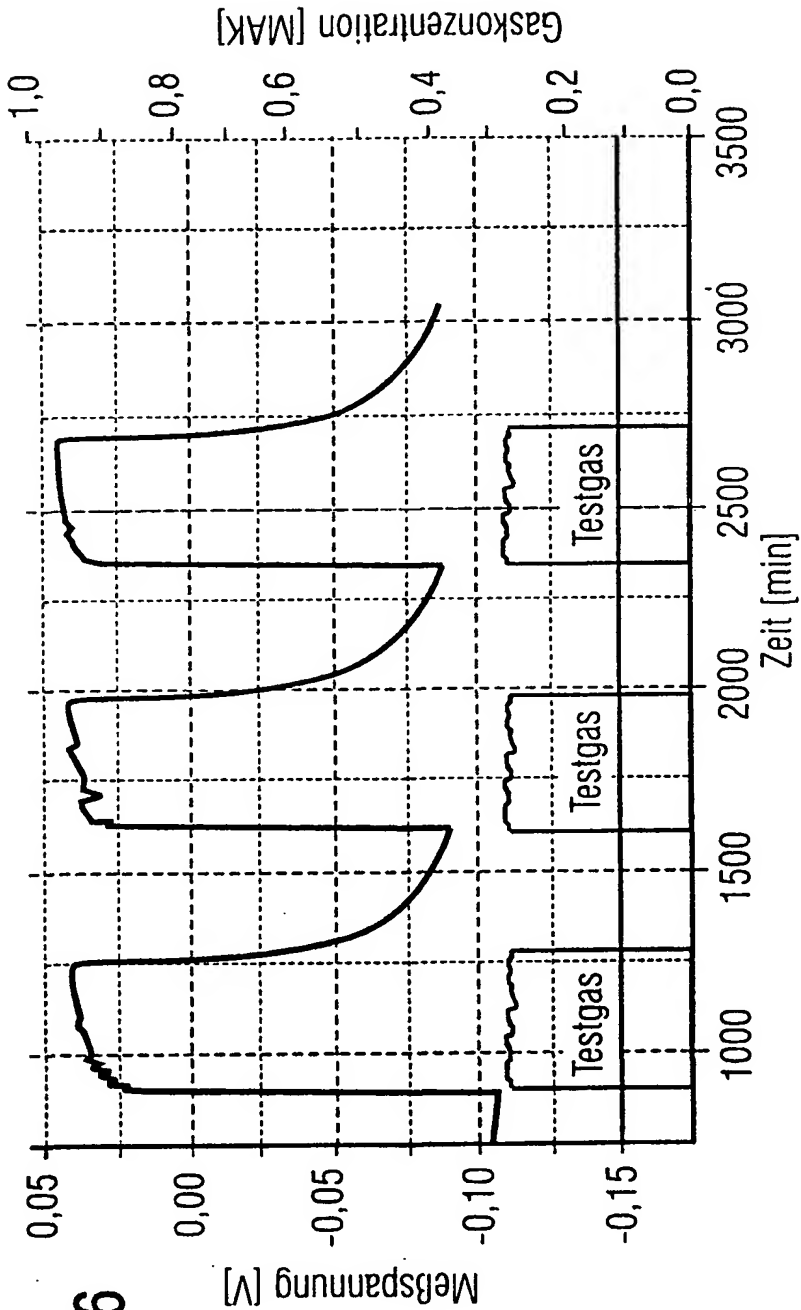


FIG 6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/00795

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 G01N27/414 G01N27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 878 015 A (SCHMIDT HELMUT ET AL) 31 October 1989 (1989-10-31) abstract column 1, line 58 - column 3, line 62 column 5, line 37 - column 6, line 40 column 10, line 49 - line 50 ---	1,2,8
X	US 4 650 561 A (ROBINS IAN ET AL) 17 March 1987 (1987-03-17) column 1, line 33 - column 2, line 15 --- -/--	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 1999

Date of mailing of the international search report

16/08/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Strohmayer, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/00795

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LUNDSTROM I ET AL: "Hydrogen sensitive MOS-structures. II. Characterization" SENSORS AND ACTUATORS, DEC. 1981, SWITZERLAND, vol. 2, no. 2, pages 105-138, XP002110258 ISSN: 0250-6874	1,2
A	abstract page 106, paragraph 3 page 126, line 10 - line 20	3,6
A	NAKAGOMI S ET AL: "Influence of carbon monoxide, water and oxygen on high temperature catalytic metal-oxide-silicon carbide structures" SENSORS AND ACTUATORS B, vol. 45, no. 3, 15 December 1997 (1997-12-15), page 183-191 XP004119161 ISSN: 0925-4005 page 188, right-hand column, paragraph 2 - page 189, left-hand column, paragraph 2	1-3,6
A	DE 29 47 050 A (HOEFFLINGER BERND; DOBOS KAROLY DR) 27 May 1981 (1981-05-27) page 7; claims 1,11	1,2
A	LU YUANCHENG ET AL: "Studies on the properties of the ultrafine particle films of tin oxide" INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON VACUUM SCIENCE, THIN FILM AND SURFACE SCIENCE (ISVTS '91), WUXI, CHINA, 16-18 SEPT. 1991, vol. 43, no. 11, pages 1075-1077, XP002110259 Vacuum, Nov. 1992, UK ISSN: 0042-207X page 1076, left-hand column, paragraph 3; figure 2	1,2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Patent Application No

PCT/DE 99/00795

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4878015 A	31-10-1989	DE 3526348 A AT 53259 T WO 8700633 A EP 0231305 A JP 63500739 T	05-02-1987 15-06-1990 29-01-1987 12-08-1987 17-03-1988
US 4650561 A	17-03-1987	AT 63387 T EP 0168200 A JP 1881309 C JP 6001250 B JP 61025044 A	15-05-1991 15-01-1986 21-10-1994 05-01-1994 03-02-1986
DE 2947050 A	27-05-1981	NONE	

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 G01N27/414 G01N27/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 878 015 A (SCHMIDT HELMUT ET AL) 31. Oktober 1989 (1989-10-31) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 58 - Spalte 3, Zeile 62 Spalte 5, Zeile 37 - Spalte 6, Zeile 40 Spalte 10, Zeile 49 - Zeile 50 ---	1,2,8
X	US 4 650 561 A (ROBINS IAN ET AL) 17. März 1987 (1987-03-17) Spalte 1, Zeile 33 - Spalte 2, Zeile 15 --- -/--	1,2



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Strohmayer, B

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LUNDSTROM I ET AL: "Hydrogen sensitive MOS-structures. II. Characterization" SENSORS AND ACTUATORS, DEC. 1981, SWITZERLAND, Bd. 2, Nr. 2, Seiten 105-138, XP002110258 ISSN: 0250-6874	1,2
A	Zusammenfassung Seite 106, Absatz 3 Seite 126, Zeile 10 - Zeile 20	3,6
A	NAKAGOMI S ET AL: "Influence of carbon monoxide, water and oxygen on high temperature catalytic metal-oxide-silicon carbide structures" SENSORS AND ACTUATORS B, Bd. 45, Nr. 3, 15. Dezember 1997 (1997-12-15), Seite 183-191 XP004119161 ISSN: 0925-4005 Seite 188, rechte Spalte, Absatz 2 - Seite 189, linke Spalte, Absatz 2	1-3,6
A	DE 29 47 050 A (HOEFFLINGER BERND; DOBOS KAROLY DR) 27. Mai 1981 (1981-05-27) Seite 7; Ansprüche 1,11	1,2
A	LU YUANCHENG ET AL: "Studies on the properties of the ultrafine particle films of tin oxide" INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON VACUUM SCIENCE, THIN FILM AND SURFACE SCIENCE (ISVTS '91), WUXI, CHINA, 16-18 SEPT. 1991, Bd. 43, Nr. 11, Seiten 1075-1077, XP002110259 Vacuum, Nov. 1992, UK ISSN: 0042-207X Seite 1076, linke Spalte, Absatz 3; Abbildung 2	1,2

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/DE 99/00795

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4878015 A	31-10-1989	DE 3526348 A	05-02-1987
		AT 53259 T	15-06-1990
		WO 8700633 A	29-01-1987
		EP 0231305 A	12-08-1987
		JP 63500739 T	17-03-1988
US 4650561 A	17-03-1987	AT 63387 T	15-05-1991
		EP 0168200 A	15-01-1986
		JP 1881309 C	21-10-1994
		JP 6001250 B	05-01-1994
		JP 61025044 A	03-02-1986
DE 2947050 A	27-05-1981	KEINE	